

# Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2011

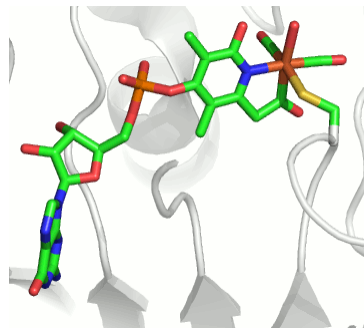
28. Juli 2011, 10:00–11:00 Uhr

Name	Vorname	Matr.-Nr.	Code*
------	---------	-----------	-------

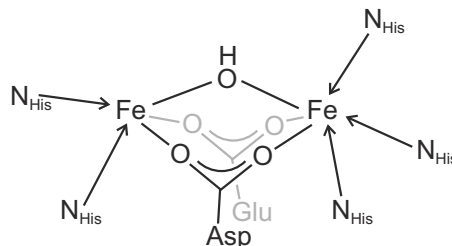
\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Die Abbildung zeigt das aktive Zentrum von [Fe]-Hydrogenase (die Natur des auf ca. 1 Uhr stehenden Liganden am Eisenzentrum ist derzeit ungewiss), die Oxidationsstufe von Eisen sollte +II sein.

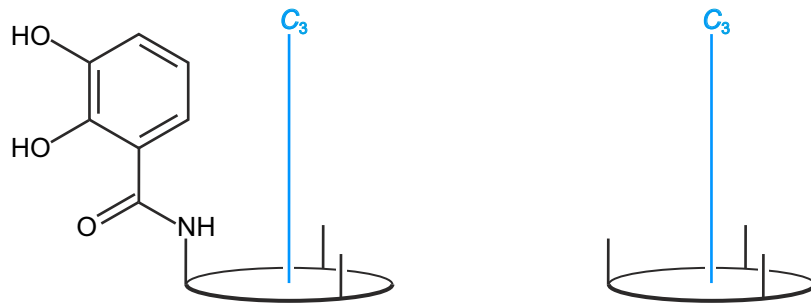


- (a) Der ungewöhnliche Acyl-Ligand ist als Starkfeldligand einzustufen, da er ähnlich wie CO  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit aufweist. Zeichnen Sie eine mesomere Grenzformel des Fe-Acyl-Fragments, die dies zum Ausdruck bringt. [6 P.] (b) „Starkes Feld“ und Cysteinat passen eigentlich nicht zusammen. Auf welche Weise aber könnte ein solcher  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorligand die Rückbindungen zu den  $\pi$ -aciden Liganden (CO und Acyl) unterstützen? [6 P.] (c) Welchen Spinzustand erwarten Sie für das Eisen-Zentralatom; welche Bindungseigenschaften sind mit diesem Spinzustand verknüpft? [6 P.] (d) Wenn Sie b und c geklärt haben – können Sie einen Grund angeben, warum die C-O-Valenzschwingungen der beiden Carbonylliganden im IR-Spektrum bei recht unterschiedlichen Werten beobachtet werden (1944 und 2011  $\text{cm}^{-1}$ )? [6 P.] (e) Welche Gemeinsamkeit im Mechanismus der  $\text{H}_2$ -Aktivierung haben alle Hydrogenasen? [6 P.]
- 2 Der Sauerstofftransport ist in Hemerythrin ein Redoxvorgang. Das unbeladene aktive Zentrum hat schematisch den folgenden Aufbau:



- (a) Zeichnen Sie im selben Stil die sauerstoffbeladene Form und ordnen Sie den Eisenatomen bei beiden Formen die richtigen Oxidationsstufen zu. [12 P.] (b) Zeichnen Sie in die Formel der  $\text{O}_2$ -beladenen Form Orbitalwechselwirkungen ein, die erklären, dass das dinukleare Zentrum im  $S=0$ -Grundzustand vorliegt, obwohl jedes der beiden Eisenatome high-spin-Konfiguration mit zahlreichen ungepaarten Spins aufweist; geben Sie der Wechselwirkung einen Namen. [12 P.] (c) Geben Sie mit Hilfe des anhängenden Potentialschemas an, welches elektrochemische Potential das aktive Zentrum haben sollte. [6 P.]

- 3** Die folgende Skizze zeigt schematisch den Aufbau von unbeladenem Enterobactin. Die untere Ellipse soll das Triserin-Rückgrat darstellen, außerdem ist die  $C_3$ -Achse angedeutet, durch welche die dargestellte Dihydroxybenzoylamid-Funktion zu drei solcher Funktionen zu ergänzen ist.



- (a)** Zeichnen Sie in den linken Teil eine Wechselwirkung ein, welche die gezeigte Konformation stabilisiert. **[6 P.]** **(b)** Formulieren Sie im rechten Teil der Abbildung die eisenbeladene Form, indem Sie auch hier nur die links gezeigte Benzoylamid-Funktion berücksichtigen. Beachten Sie: Das Eisen-Ion befindet sich auf der  $C_3$ -Achse. **[12 P.]** **(c)** Zeichnen Sie auch bei der eisenbeladenen Form eine Wechselwirkung ein, die nun die neue Konformation stabilisiert. **[6 P.]** **(d)** Enterobactin transportiert Eisen(III). Rechnen Sie mit ähnlich hohen Beständigkeitskonstanten auch für Eisen(II)? Begründen Sie kurz Ihre Aussage. **[8 P.]** **(e)** In UreE, dem Transportprotein, das Nickel(II) für den Urease-Aufbau bereitstellt, ist das Zentralatom oktaedrisch fast nur von Histidinliganden umgeben. Wieso führt dies zur Selektivität für Nickel? Vergleichen Sie mit Eisen(II), Eisen(III) und Zink. **[8 P.]**

**Viel Erfolg!**

### Anhang. Elektrochemische Potentiale sauerstoffhaltiger Spezies

